

(19) 日本国特許庁 (J.P.)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-24785

(P2003-24785A)

(43) 公開日 平成15年1月28日 (2003.1.28)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テームコード(参考) |
|-------------------------------------|-------|---------------|-------------|
| B 0 1 J 23/66 | | B 0 1 J 23/66 | M 4 G 0 6 9 |
| 23/60 | | 23/60 | M 4 K 0 2 2 |
| 23/80 | | 23/80 | M 4 K 0 4 4 |
| 35/02 | | 35/02 | J |
| 37/02 | 3 0 1 | 37/02 | 3 0 1 N |
| 審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願2001-217634(P2001-217634)

(22) 出願日 平成13年7月18日 (2001.7.18)

(71) 出願人 591030499

大阪市

大阪府大阪市北区中之島1-3-20

(74) 上記1名の代理人 100079304

弁理士 小島 隆司

(71) 出願人 000189327

上村工業株式会社

大阪府大阪市中央区道修町3丁目2番6号

(74) 上記1名の代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外1名)

(72) 発明者 石川 正巳

大阪府大阪市生野区小路2-22-28

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒性を有する酸化亜鉛皮膜及びその形成方法

(57) 【要約】

【解決手段】 湿式めっき法によって作製した酸化亜鉛皮膜をAg, Pd, Au, Pt, Fe, Mn, Coから選ばれる少なくとも1種の金属イオンを含む水溶液で処理することを特徴とする光触媒性を有する酸化亜鉛皮膜の形成方法。

【効果】 本発明によれば、光触媒性を有する酸化亜鉛皮膜を形成することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 湿式めっき法によって作製した酸化亜鉛皮膜をAg、Pd、Au、Pt、Fe、Mn、Coから選ばれる少なくとも1種の金属イオンを含む水溶液で処理することを特徴とする光触媒性を有する酸化亜鉛皮膜の形成方法。

【請求項2】 請求項1記載の方法により作製した皮膜を更に還元処理することを特徴とする光触媒性を有する酸化亜鉛皮膜の形成方法。

【請求項3】 請求項1又は2記載の方法により得られ、表面がAg、Pd、Au、Pt、Fe、Mn、Coから選ばれる少なくとも1種の金属又は該金属を含む化合物で改質されてなることを特徴とする光触媒性を有する酸化亜鉛皮膜。

【請求項4】 酸化亜鉛に対する上記金属又は金属化合物の割合が金属として0.01～30重量%である請求項3記載の光触媒性を有する酸化亜鉛皮膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光触媒性を有する酸化亜鉛皮膜及びその形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】酸化チタンは優れた光触媒性を有することから、多方面への応用が実現されている。また、酸化亜鉛も3.3eVのバンドギャップを有することから酸化チタンと同等の光触媒性が期待されている。

【0003】しかしながら、酸化亜鉛皮膜は、その劣化等により光触媒性を持続させるのには多くの問題があった。本発明の目的は、これらの問題を解決し、長期に亘り優れた光触媒性を有する酸化亜鉛皮膜及びその形成方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、湿式めっき法（無電解めっき法又は電解めっき法）により作製した酸化亜鉛皮膜をAg、Pd、Au、Pt、Fe、Mn、Coから選ばれる少なくとも1種の金属イオンを含む水溶液で処理し、更に好ましくはこれに還元処理を施すことにより、優れた光触媒性を有することを知見した。

【0005】即ち、従来、貴金属イオン含有水性溶液中に平均一次粒径0.1～0.5 μ mの酸化亜鉛を懸濁させて該酸化亜鉛の表面に貴金属イオンを吸着含浸させ、その後還元性水性溶液中で還元して該酸化亜鉛の表面に貴金属超微粒子を担持させることからなる貴金属担持光触媒体の製造方法が知られている（特開平11-179205号公報）。この方法は、酸化亜鉛として微粒子を用いるものであり、またこの酸化亜鉛微粒子は乾式法によって製造されたものとされ、湿式法により製造された

微粒子ではないとされている。また、貴金属としては、特にPd又はPtがよいとされている。

【0006】しかるに、本発明者が種々検討を行った結果、湿式めっき法による連続皮膜としての酸化亜鉛めっき皮膜をAg、Pd、Au、Pt、Fe、Mn又はCoイオンを含む水溶液に浸漬した場合、意外にも優れた光触媒効果が得られることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0007】従って、本発明は、下記の光触媒性を有する酸化亜鉛皮膜の形成方法及びこれによって得られる改質酸化亜鉛皮膜を提供する。

請求項1：湿式めっき法によって作製した酸化亜鉛皮膜をAg、Pd、Au、Pt、Fe、Mn、Coから選ばれる少なくとも1種の金属イオンを含む水溶液で処理することを特徴とする光触媒性を有する酸化亜鉛皮膜の形成方法。

請求項2：請求項1記載の方法により作製した皮膜を更に還元処理することを特徴とする光触媒性を有する酸化亜鉛皮膜の形成方法。

請求項3：請求項1又は2記載の方法により得られ、表面がAg、Pd、Au、Pt、Fe、Mn、Coから選ばれる少なくとも1種の金属又は該金属を含む化合物で改質されてなることを特徴とする光触媒性を有する酸化亜鉛皮膜。

請求項4：酸化亜鉛に対する上記金属又は金属化合物の割合が金属として0.01～30重量%である請求項3記載の光触媒性を有する酸化亜鉛皮膜。

【0008】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明の光触媒性を有する酸化亜鉛皮膜は、後述する方法によって基板上に形成した酸化亜鉛皮膜の表面を改質処理することによって得られるものであるが、この酸化亜鉛皮膜は、基材上に湿式めっき法（無電解めっき法又は電解めっき法）により形成する。

【0009】ここで、基材としては特に制限されないが、導電性基材としては、NESAガラスやITOガラス、金属板等が使用でき、非導電性基材としては、ガラス基板やプラスチック、セラミック、ガラス繊維、ガラスクロス、不織布、天然繊維などが挙げられる。

【0010】かかる基材に無電解酸化亜鉛皮膜を形成する場合は、下記工程で行うことができる。

(1) 洗浄：公知の脱脂剤や有機溶媒を使用することができ、公知の処理条件で処理することができる。

(2) 表面調整：公知の表面調整剤を使用して、基板表面に電荷を付与する。

(3) 触媒付与：公知の触媒付与剤を使用して、基板表面に触媒を付与する。

(4) 無電解酸化亜鉛皮膜作製：基板に酸化亜鉛皮膜を析出させる。

【0011】この場合、上記表面調整剤としては、主成分としてカチオン性界面活性剤あるいはカチオン性高分

子化合物1~50 g/Lを含有する水溶液を使用することができ、10~60℃で1~10分間浸漬処理することができる。

【0012】上記工程(3)での触媒付与処理には、センシタイジングーアクトベータリング法、キャタリストーアクトセレータ法、アルカリキャタリスト法等の無電解めっき皮膜を形成する触媒処理工程のいずれも使用することができる。

【0013】また、上記工程(4)での無電解酸化亜鉛皮膜析出溶液としては、酸化亜鉛を析出させる液であればよく、特に制限されないが、硝酸亜鉛等の亜鉛塩を0.01~0.5 mol/L、好ましくは0.05~0.2 mol/Lと、ジメチルアミンボラン等のボラン系還元剤、その他の還元剤を0.001~0.5 mol/L、好ましくは0.01~0.2 mol/L、特に0.05~0.15 mol/L含有するpH4~9程度、特に6.5程度の処理液を好適に用いることができ、10~80℃で10~200分間浸漬処理する方法が採用し得る。

【0014】一方、電解酸化亜鉛皮膜を形成する場合は下記工程で行うことができる。

(1) 洗浄：公知の脱脂剤や有機溶媒を使用することができ、公知の処理条件で処理することができる。

(2) 電解酸化亜鉛皮膜作製：基板に酸化亜鉛皮膜を析出させる。

【0015】この場合、上記工程(2)での電解酸化亜鉛皮膜析出溶液としては、酸化亜鉛を析出させる液であればよく、特に制限されないが、硝酸亜鉛等の亜鉛塩0.01~0.5 mol/L、好ましくは0.05~0.2 mol/Lを含有するpH4~9程度、特にpH6.0の処理液を好適に用いることができ、陽極として亜鉛、カーボン、白金等を用いて導電性基板1 cm²あたり0.1~20クーロン、好ましくは1~10クーロン通電して酸化亜鉛皮膜を得ることができる。浴温は10~80℃の範囲で用いられる。

【0016】なお、酸化亜鉛皮膜の膜厚は0.001~2 μm、特に0.01~1 μmとすることができるが、これに制限されるものではない。

【0017】本発明は、以上のようにして得られる酸化亜鉛皮膜の表面を改質することにより作製する光触媒性を有する酸化亜鉛皮膜である。

【0018】この場合、本発明に係る酸化亜鉛皮膜用改質剤は、Ag, Pd, Au, Pt, Fe, Mn, Coイオンのうち1種又は2種以上を含有するものである。なお、対アニオンとしては、その金属化合物を水溶性とするものであればよく、特に制限されるものではないが、硫酸イオン、ハロゲンイオン、リン酸イオン、硝酸イオン、酢酸イオン、クエン酸イオン、乳酸イオン、その他のカルボン酸イオンなどが挙げられる。上記金属イオンは、水溶液中に0.01~50 g/L、より好ましくは

0.1~30 g/L含有されることが有効である。

【0019】上記金属イオン含有水溶液(改質剤)のpHは2~10、特に3~8であることが好ましい。酸化亜鉛皮膜を本発明の改質剤で処理する場合の条件は、適宜選定されるが、10~60℃、特に20~40℃で、1秒~10分、特に5秒~5分程度で処理する条件を採用することができ、酸化亜鉛皮膜を改質剤中に浸漬することによって処理することができるが、スプレー処理等によってもよい。この場合、改質酸化亜鉛皮膜中には上記改質剤の金属又は該金属を含む化合物が金属として0.01~30重量%、好ましくは0.1~10重量%、更に好ましくは0.1~5重量%含有されるようにするのがよい。この範囲を外れると、光触媒性が低下するおそれがある。また、透明性を保つためには、3.0重量%以下、導電性を付与する場合には0.01重量%以上とすることで実現される。

【0020】また、本発明は、以上のようにして得られた改質酸化亜鉛皮膜を還元処理することができる。この還元処理は、上記改質剤で処理した改質酸化亜鉛皮膜表面に付着された金属イオンを金属に還元するもので、この場合、還元処理にはいずれの還元工程も使用することができ、特に還元剤による工程が有効である。この還元剤はいずれの還元剤も使用することができ、特にKBH₄、NaBH₄、DMAB(ジメチルアミンボラン)等のボラン系還元剤が有効である。還元溶液は還元剤を0.001~0.5 mol/L、好ましくは0.005~0.2 mol/L、特に好ましくは0.01~0.1 mol/L含有するpH10~14程度の処理液を好適に用いることができ、10~80℃で10秒~5分間浸漬処理する方法が用いられる。

【0021】本発明によれば、上記工程により、光触媒性に優れた酸化亜鉛皮膜を得ることができる。この場合、光触媒性が優れた酸化亜鉛皮膜が得られた理由については明らかではないが、上記改質に用いた金属又は該金属を含む化合物と酸化亜鉛皮膜との相互作用により、光触媒性が向上したものと考えられる。

【0022】本発明の光触媒性を有する酸化亜鉛皮膜は、表面が上記金属又は金属化合物(主として該金属の酸化物、該金属と亜鉛との合金、特に金属酸化物)で覆われたものであり、上記方法で得られた改質酸化亜鉛をESCA(X線光電子分光法)で表面の元素分析を行ったところ、酸化亜鉛皮膜の最外層がAg, Pd, Au, Pt, Fe, Mn, Coの金属又はその化合物で覆われていることを確認することができた。得られた酸化亜鉛皮膜の光触媒活性について、Xeランプ照射時のアセトアルデヒドガスの分解に対する活性を評価したところ、初期濃度50 ppmのアセトアルデヒドガスが5分後には1 ppm以下まで分解していることが確認された。

【0023】従って、本発明の酸化亜鉛皮膜は、光触媒性に優れるため、例えば車両、建築物、ビル、飛行機等

に使用される窓ガラス等の大型基板や、蛍光灯や蛍光灯周辺部、カーテンや衣類等に使用されるガラス繊維やガラスクロス、不織布、天然繊維等にも利用することが可能である。

【0024】

【発明の効果】本発明によれば、光触媒性を有する酸化亜鉛皮膜を形成することができる。

【0025】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0026】〔実施例1～4〕非導電性基板として、ソーダライムガラスを用い、市販の脱脂剤を用いて洗浄

し、下記表面調整剤に50℃で5分間浸漬後、水洗を行い、次いで下記センシタイジング溶液で20℃、1分間センシタイズした後、下記パラジウム活性化溶液で20℃、1分間活性化処理をした。次に、下記に示す無電解酸化亜鉛析出溶液に65℃で1時間浸漬して、無電解法で上記基板上に酸化亜鉛を析出させた。その後、下記に示す酸化亜鉛用改質剤に30℃でそれぞれ10秒、1分又は5分間浸漬し、下記に示す還元剤に浸漬処理することで改質酸化亜鉛皮膜（実施例1：Agによる改質、実施例2：Feによる改質、実施例3：Ptによる改質、実施例4：Pdによる改質）を得た。

【0027】

脱脂剤

上村工業株式会社製アサヒクリーナーC-4000 5g/L

表面調整剤

上村工業株式会社製スルカップCD-202 50mL/L

センシタイジング溶液

上村工業株式会社製センシタイザーS-10X 100mL/L

パラジウム活性化溶液

上村工業株式会社製アクチベーターA-10X 100mL/L

無電解酸化亜鉛めっき溶液

Zn(NO₃)₂・6H₂O 30g/L

ジメチルアミンボラン 1g/L

pH 6.5

酸化亜鉛皮膜用改質剤

実施例1：Ag改質剤

硫酸銀 1g/L

硫酸アンモニウム 0.5g/L

実施例2：Fe改質剤

硫酸鉄7水和物 1g/L

硫酸アンモニウム 0.5g/L

実施例3：Pt改質剤

塩化白金6水和物 1g/L

HCl 5mL/L

実施例4：Pd改質剤

塩化パラジウム 0.2g/L

塩酸 0.2mL/L

還元剤

ジメチルアミンボラン 6g/L

NaOH 1g/L

【0028】得られた改質酸化亜鉛皮膜について、ESCAによる表面元素の分析を行った結果、酸化亜鉛皮膜の表面がAg、Fe、Pt、Pdで覆われていることが認められた。また、改質金属の割合は、皮膜を溶解後ICP（誘導結合プラズマ発光分光分析装置）による測定により算出した。

【0029】〔比較例1〕実施例について、改質処理を行わない酸化亜鉛皮膜を準備した。実施例1～4で得られた改質酸化亜鉛皮膜及び比較例1の酸化亜鉛皮膜の光

触媒活性について、Xeランプ照射時のアセトアルデヒドガスの分解に対する活性を評価した。

【0030】試験には石英ガラスを用いたセルを使用し、初期濃度50ppmになるようにアセトアルデヒドガスを調整し、その後15分間Xeランプを照射した後のセル内のアセトアルデヒドガス濃度をガスクロマトグラフで定量分析した。初期濃度に対するアセトアルデヒドガスの分解率を表1に示す。

【0031】

【表1】

| | 改質金属量(重量%) | 7日74℃での分解率(%) |
|-------------|------------|---------------|
| 実施例 1-1(Ag) | 0.1 | 78 |
| 実施例 1-2(Ag) | 1 | 85 |
| 実施例 1-3(Ag) | 10 | 70 |
| 実施例 2-1(Fe) | 0.1 | 50 |
| 実施例 2-2(Fe) | 1 | 65 |
| 実施例 2-3(Fe) | 10 | 45 |
| 実施例 3-1(Pt) | 0.1 | 70 |
| 実施例 3-2(Pt) | 1 | 80 |
| 実施例 3-3(Pt) | 10 | 65 |
| 実施例 4-1(Pd) | 0.1 | 70 |
| 実施例 4-2(Pd) | 1 | 80 |
| 実施例 4-3(Pd) | 10 | 65 |
| 比較例 1 | — | 40 |

【0032】以上の結果より、本発明の酸化亜鉛は光触媒性に優れた皮膜であることが認められる。

フロントページの続き

| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | タームコード (参考) | |
|----------------------------|----------------------------|------------|--------------------------------|---|
| C 2 3 C | 18/16 | C 2 3 C | 18/16 | Z |
| | 28/00 | | 28/00 | B |
| C 2 5 D | 9/08 | C 2 5 D | 9/08 | |
| (72) 発明者 | 千金 正也 | F ターム (参考) | 4G069 AA03 AA08 BA14B BA48A | |
| | 大阪府大阪市東成区深江北 2 丁目 4 番 36 号 | | BB02A BB02B BB04A BB04B | |
| | ファミール深江橋 307 | | BC32A BC32B BC33A BC35A | |
| (72) 発明者 | 伊▲崎▼ 昌伸 | | BC35B BC62A BC66A BC66B | |
| | 奈良県北▲葛▼城郡河合町久美ヶ丘 1 丁目 | | BC67A BC72A BC72B BC75A | |
| | 4 番地 1 | | BC75B FA01 FA03 FB14 | |
| (72) 発明者 | 西條 義司 | | FB21 FB45 FC08 | |
| | 大阪府枚方市出口 1 丁目 5 番 1 号 上村工 | | 4K022 AA02 AA03 AA04 AA13 BA15 | |
| | 業株式会社中央研究所内 | | BA25 BA33 CA03 CA06 CA29 | |
| | | | DA01 DB03 DB25 DB26 DB28 | |
| | | | EA04 | |
| | | | 4K044 AA01 AA12 AA13 AA16 BA04 | |
| | | | BA06 BA08 BA12 BB01 BB03 | |
| | | | CA15 CA17 CA53 | |

CLAIMS

[Claim 1] The formation approach of a zinc-oxide coat of having light catalytic [which is characterized by processing in the water solution containing at least one sort of metal ions chosen from Ag, Pd, Au, Pt Fe, Mn, and Co in the zinc-oxide coat produced by the wet galvanizing method].

[Claim 2] The formation approach of a zinc-oxide coat of having light catalytic [which is characterized by carrying out reduction processing of the coat produced by the approach according to claim 1 further].

[Claim 3] The zinc-oxide coat which has light catalytic [which is characterized by coming to carry out reforming with the compound containing at least one sort of metals or this metal with which it is obtained by the approach according to claim 1 or 2, and a front face is chosen from Ag, Pd, Au, Pt, Fe, Mn and Co].

[Claim 4] The zinc-oxide coat which has light catalytic [the light catalytic rate of the above-mentioned metal to a zinc oxide or metallic compounds is 0.01 - 30 % of the weight as a metal / according to claim 3].

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the zinc-oxide coat which has light catalytic, and its formation approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since titanium oxide has light catalytic [outstanding], application to the direction of many is realized. Moreover, since a zinc oxide also has a 3.3eV band gap, light catalytic [equivalent to titanium oxide] is expected.

[0003] However, there were many problems in a zinc-oxide coat making light catalytic maintain by the degradation etc. The purpose of this invention solves these problems and is to offer the zinc-oxide coat which has light catalytic [which continued and was excellent in the long period of time], and its formation approach.

[0004]

[The means for solving a technical problem and the gestalt of implementation of invention] this invention person did the knowledge of having light catalytic [outstanding] by processing in the water solution containing at least one sort of metal ions chosen from Ag, Pd, Au, Pt, Fe, Mn, and Co in the zinc-oxide coat produced by the wet galvanizing method (a nonelectrolytic plating method

or the electrolysis galvanizing method), and performing reduction processing to this still more preferably, as a result of inquiring wholeheartedly, in order to attain the above-mentioned purpose. [0005] That is, the manufacture approach of the noble-metals support photocatalyst object which consists of making a zinc oxide with a particle size [first / an average of] of 0.1-0.5 micrometers suspend in a noble-metals ion content aqueous solution, making the front face of this zinc oxide carry out adsorption sinking in of the noble-metals ion, returning in the post reduction nature aqueous solution, and making the front face of this zinc oxide support a noble-metals ultrafine particle conventionally is learned (JP, 11-179205, A). It is supposed that this approach is not this zinc-oxide particle the particle which should be manufactured by dry process and manufactured by the wet method, using a particle as a zinc oxide. Moreover, as noble metals, especially Pd or Pt is made good.

[0006] However, as a result of this invention person's examining many things, when the zinc-oxide plating coat as a continuation coat by the wet galvanizing method is immersed in the water solution containing Ag, Pd, Au, Pt, Fe, Mn, or Co ion, the knowledge of the also unexpectedly excellent photocatalyst effectiveness being acquired is carried out, and it comes to make this invention.

[0007] Therefore, this invention offers the reforming zinc-oxide coat obtained by the formation approach of a zinc-oxide coat and this which have light catalytic [following].

Claim 1: The formation approach of a zinc-oxide coat of having light catalytic [which is characterized by processing in the water solution containing at least one sort of metal ions chosen from Ag, Pd, Au, Pt, Fe, Mn, and Co in the zinc-oxide coat produced by the wet galvanizing method].

Claim 2: The formation approach of a zinc-oxide coat of having light catalytic [which is characterized by carrying out reduction processing of the coat produced by the approach according to claim 1 further].

Claim 3: The zinc-oxide coat which has light catalytic [which is characterized by coming to carry out reforming with the compound containing at least one sort of metals or this metal with which it is obtained by the approach according to claim 1 or 2, and a front face is chosen from Ag, Pd, Au, Pt, Fe, Mn, and Co].

Claim 4: The zinc-oxide coat which has light catalytic [the light catalytic rate of the above-mentioned metal to a zinc oxide or metallic compounds is 0.01 - 30 % of the weight as a metal / according to claim 3].

[0008] Hereafter, lessons is taken from this invention and it explains in more detail. Although it is obtained when the zinc-oxide coat which has light catalytic [of this invention] carries out reforming processing of the front face of the zinc-oxide coat formed on the substrate by the approach of mentioning later, this zinc-oxide coat is formed on a base material by the wet galvanizing method (a nonelectrolytic plating method or the electrolysis galvanizing method).

[0009] Here, although not restricted especially as a base material, as a conductive base material, NESA glass, ITO glass, a metal plate, etc. can be used, and a glass substrate, plastics, a ceramic, a glass fiber, glass fabrics, a nonwoven fabric, a natural fiber, etc. are mentioned as a non-conductive base material.

[0010] When forming a non-electrolytic oxidation zinc coat in this base material, it can carry out at the following process.

- (1) Washing : a well-known degreaser and a well-known organic solvent can be used, and it can process on well-known processing conditions.
- (2) Surface control : use a well-known surface control agent and give a charge to a substrate front face.
- (3) Catalyst grant : use a well-known catalyst grant agent and give a catalyst to a substrate front

face.

(4) – non-electrolytic oxidation zinc coat production: – a zinc-oxide coat is deposited in a substrate.

[0011] In this case, as the above-mentioned surface control agent, the water solution which contains a cationic surface active agent or the cationic high molecular compound 1 - 50 g/L as a principal component can be used, and immersion processing can be carried out for 1 - 10 minutes at 10-60 degrees C.

[0012] All of catalyst down stream processing which forms nonelectrolytic plating coats, such as the sensitizing-activating method, a catalyst-accelerator, and the alkali catalyst method, can be used for catalyst grant processing at the above-mentioned process (3).

[0013] Moreover, it is a non-electrolytic oxidation zinc coat deposit solution in the above-mentioned process (4), Although not restricted especially, preferably zinc salt, such as zinc nitrate, 0.01 to 0.5 mol/L that what is necessary is just the liquid which deposits a zinc oxide 0.05-0.2 mols / L, Borane system reducing agents, such as dimethylamine borane, and other reducing agents 0.001-0.5mol/L, 0.01 to 0.2 mol/L, about four to nine pH which carries out 0.05-0.15 mol/L content especially preferably, about 6.5 processing liquid can be used suitably and the approach of carrying out immersion processing for 10 - 200 minutes at 10-80 degrees C can adopt especially.

[0014] On the other hand, when forming an electrolytic oxidation zinc coat, it can carry out at the following process.

(1) Washing : a well-known degreaser and a well-known organic solvent can be used, and it can process on well-known processing conditions.

(2) Electrolytic oxidation zinc coat production : deposit a zinc-oxide coat in a substrate.

[0015] In this case, it is an electrolytic oxidation zinc coat deposit solution in the above-mentioned process (2), although not restricted especially that what is necessary is just the liquid which deposits a zinc oxide – zinc salt, such as zinc nitrate, – the processing liquid of about four to nine pH which contains 0.05-0.2 mols / L preferably, especially pH6.0 can be used suitably 0.01 to 0.5 mol/L, using zinc, carbon, platinum, etc. as an anode plate, 1cm of conductive substrates, 1-10C can be energized preferably and 0.1-20C per two of zinc-oxide coats can be obtained. Bath temperature is used in 10-80 degrees C.

[0016] In addition, although 0.001-2 micrometers especially of thickness of a zinc-oxide coat can be set to 0.01-1 micrometer, it is not restricted to this.

[0017] This invention is a zinc-oxide coat which has light catalytic [which is produced by reforming the front face of the zinc-oxide coat obtained as mentioned above].

[0018] In this case, the modifier for zinc-oxide coats concerning this invention contains one sort or two sorts or more in Ag, Pd, Au, Pt, Fe, Mn, and Co ion. In addition, that what is necessary is just what makes the metallic compounds water solubility as an opposite anion, although not restricted especially, sulfate ion, halogen ion, phosphoric-acid ion, nitrate ion, acetic-acid ion, citric-acid ion, lactic-acid ion, other carboxylic-acid ion, etc. are mentioned. As for the above-mentioned metal ion, it is more preferably effective in a water solution that 0.1-30 g/L content is carried out 0.01 to 50 g/L.

[0019] As for pH of the above-mentioned metal ion content water solution (modifier), it is desirable 2-10, and that it is especially 3-8. Although they are selected suitably, they are 20-40 degrees C especially 10-60 degrees C, and although the conditions especially processed in 5 seconds - about 5 minutes can be used for the conditions in the case of processing a zinc-oxide coat by the modifier of this invention and they can process a zinc-oxide coat by being immersed into a modifier, they are good by spray processing etc. for 1 second to 10 minutes. In this case, in a reforming zinc-oxide coat, it is good to make it the compound containing the metal or this metal of the above-mentioned modifier contain 0.1 to 5% of the weight still more preferably 0.1 to 10% of

the weight preferably as a metal 0.01 to 30% of the weight. When it separates from this range, there is a possibility that light catalytic may fall. Moreover, in order to maintain transparency, when giving conductivity 30 or less % of the weight, it realizes by considering as 0.01 % of the weight or more.

[0020] Moreover, this invention can carry out reduction processing of the reforming zinc-oxide coat obtained as mentioned above. This reduction processing can return to a metal the metal ion to which the reforming zinc-oxide coat front face processed by the above-mentioned modifier adhered, and can use any reduction process for reduction processing in this case, and its process especially by the reducing agent is effective. This reducing agent can use any reducing agent, and its borane system reducing agents, such as KBH_4 , NaBH_4 , and DMAB (dimethylamine borane), are especially effective. A reduction solution can use suitably with a pH of about ten to 14 which carries out 0.01-0.1 mol/L content of the reducing agent preferably especially 0.005 to 0.2 mol/L 0.001 to 0.5 mol/L processing liquid, and the approach of carrying out immersion processing for 10 second - 5 minutes at 10-80 degrees C is used.

[0021] According to this invention, the zinc-oxide coat excellent in light catalytic can be obtained according to the above-mentioned process. In this case, although it is not clear about the reason the zinc-oxide coat excellent in light catalytic was obtained, it is thought by the interaction of the compound and zinc-oxide coat containing the metal or this metal used for the above-mentioned reforming that light catalytic improved.

[0022] As for the zinc-oxide coat which has light catalytic [of this invention], the front face was covered with the above-mentioned metal or metallic compounds (they are mainly the oxide of this metal, the alloy of this metal and zinc, especially a metallic oxide). It is and was able to check that the outermost layer of a zinc-oxide coat was covered in the reforming zinc oxide obtained by the above-mentioned approach with the metal of Ag, Pd, Au, Pt, Fe, Mn, and Co, or its compound when surface elemental analysis is performed by ESCA (X-ray photoelectrical spectroscopy). When the activity over decomposition of the acetaldehyde gas at the time of Xe lamp exposure was evaluated about the photocatalyst activity of the obtained zinc oxide coat, it was checked that acetaldehyde gas with an initial concentration of 50 ppm has decomposed to 1 ppm or less after 5 minutes.

[0023] Therefore, since the zinc oxide coat of this invention is excellent in light catalytic, it can be used for the glass fiber used for a large-sized substrate, fluorescent lights, a fluorescent light periphery and curtains, clothing, etc., such as a windowpane used for a car, a building, a building, an airplane, etc., glass fabrics, a nonwoven fabric, a natural fiber, etc.

[0024]

[Effect of the Invention] According to this invention, the zinc-oxide coat which has light catalytic can be formed.

[0025]

[Example] Although an example and the example of a comparison are shown and this invention is explained concretely hereafter, this invention is not restricted to the following example.

[0026] Using soda lime glass as a [examples 1-4] non-conductive substrate, it washed using the commercial degreaser and rinsing was performed to the following surface control agent after immersion for 5 minutes at 50 degrees C, and after SENSHTAIZU [subsequently / with the following sensitizing solution] for 1 minute 20 degrees C, activation was carried out for 20 degrees C and 1 minute with the following palladium activation solution. Next, it was immersed in the non-electrolytic oxidation zinc deposit solution shown below at 65 degrees C for 1 hour, and the zinc oxide was deposited on the above-mentioned substrate with the non-electrolytic decomposition process. Then, the reforming zinc-oxide coat (reforming by example 1:Ag, reforming by example

2:Fe, reforming by example 3-t, reforming by example 4-d) was obtained to the modifier for zinc oxides shown below by carrying out immersion processing at 30 degrees C at 10 seconds, 1 minute, or the reducing agent that is immersed for 5 minutes and shown below, respectively.

[0027]

Degreaser Asahi cleaner C-4000 by Kamimura Industries 5 g/L surface control agent SURUKAPPU CD[by Kamimura Industries]-202 50 mL/L sensitizing solution SENSHTAIZA [by Kamimura Industries] S-10X 100 mL/L palladium activation solution Activator [by Kamimura Industries] A-10X 100 mL/L radio solution zinc-oxide plating solution Zn(NO₃) 2.6H₂O 30 g/L Dimethylamine borane 1 g/L pH Modifier example 1:Ag modifier for 6.5 zinc-oxide coats Silver sulfate 1g/L Ammonium sulfate 0.5g / L example 2:Fe modifier Iron-sulfate 7 hydrate 1 g/L Ammonium sulfate 0.5 g/L example 3 :P t modifier Platinum chloride 6 hydrate 1 g/L HCl Five mL/L examples 4 :P d modifier Palladium chloride 0.2 g/L Hydrochloric acid 0.2 mL/L reducing agent Dimethylamine borane 6 g/L NaOH1g/L [0028] As a result of analyzing the surface element by ESCA about the obtained reforming zinc-oxide coat, it was admitted that the front face of a zinc-oxide coat was covered by Ag, Fe, Pt, and Pd. Moreover, the rate of a reforming metal computed the coat by measurement by after [ICP] the dissolution (inductively-coupled-plasma-atomic-emission-spectroscopy equipment).

[0029] About the [example 1 of comparison] example, the zinc-oxide coat which does not perform reforming processing was prepared. About the photocatalyst activity of the reforming zinc-oxide coat obtained in the examples 1-4, and the zinc-oxide coat of the example 1 of a comparison, the activity over decomposition of the acetaldehyde gas at the time of Xe lamp exposure was evaluated.

[0030] The cel which used quartz glass was used for the trial, acetaldehyde gas was adjusted so that it might become the initial concentration of 50 ppm, and quantitative analysis of the acetaldehyde gas concentration in the cel after irradiating Xe lamp for 15 minutes after that was carried out by the gas chromatograph. The cracking severity of the acetaldehyde gas to initial concentration is shown in Table 1.

[0031]

[Table 1]

| | 改質金属量(重量%) | アセトアルデヒドガス分解率(%) |
|-------------|------------|------------------|
| 実施例 1-1(Ag) | 0.1 | 78 |
| 実施例 1-2(Ag) | 1 | 85 |
| 実施例 1-3(Ag) | 10 | 70 |
| 実施例 2-1(Fe) | 0.1 | 50 |
| 実施例 2-2(Fe) | 1 | 65 |
| 実施例 2-3(Fe) | 10 | 45 |
| 実施例 3-1(Pt) | 0.1 | 70 |
| 実施例 3-2(Pt) | 1 | 80 |
| 実施例 3-3(Pt) | 10 | 65 |
| 実施例 4-1(Pd) | 0.1 | 70 |
| 実施例 4-2(Pd) | 1 | 80 |
| 実施例 4-3(Pd) | 10 | 65 |
| 比較例 1 | — | 40 |

[0032] From the above result, it is admitted that the zinc oxide of this invention is the coat excellent in light catalytic.